

明 細 書

1 耐熱性ダイヤモンド複合焼結体とその製造法

技術分野

本発明は、耐熱性ダイヤモンド複合焼結体とその製造法に関する。

5

背景技術

従来、C o等の金属を焼結助剤とするダイヤモンド焼結体や炭酸塩を焼結助剤とするダイヤモンド焼結体が通常の超高压合成装置で製造されることが知られている（特許文献1、2）。また、金属焼結助剤を全く使用しないで、アルカリ土類金属の炭酸塩を焼結助剤に用いて、従来よりも高い圧力、温度条件下で焼結することにより、耐熱性に優れた高硬度ダイヤモンド焼結体を得る合成法が知られている（非特許文献1）。しかしながら、これらの焼結体は、熔融炭酸塩の粘性が高いために、その粒子径は小さくても約5 μm と比較的大きな粒子径に限定されている。

10
15

本発明者らは、CO₂-H₂O流体相の源となるシュウ酸二水和物を炭酸塩に添加した混合粉末を作製し、この混合粉末上に粒径幅0～1 μm の天然ダイヤモンド粉末を積層し、微粒ダイヤモンド焼結体を製造する方法を報告した（特許文献3、非特許文献2、3）が、その製造には2200℃以上の高温を必要とする。

20

本発明者らは、同様な方法で、さらに微細なダイヤモンド粉末、例えば、粒径幅0～0.1 μm のダイヤモンド粉末を焼結した例を報告した（非特許文献4）。

1 しかし、ダイヤモンドの異常粒成長が起こり、高硬度ダイヤモンド焼結体を製造
することが出来なかった。

 最近、黒鉛からダイヤモンドへの直接変換反応により 12～25 GPa、200
0～2500℃の条件で焼結助剤なしでダイヤモンド焼結体を合成する方法が発
5 表され、透光性焼結体となると報告されている（非特許文献5）。

特許文献1 特公昭52-12126号公報

特許文献2 特公平4-50270号公報

特許文献3 特開2002-187775号公報

非特許文献1 Diamond and Related Mater., 5巻, 34-37ページ, Elsevier Scienc
10 e S. A, 1996年

非特許文献2 第41回高圧討論会講演要旨集, 108ページ, 日本高圧力学会, 2000
年

非特許文献3 Proceedings of the 8th NIRIM International Symposium on Ad
vanced Materials, 33-34ページ, 無機材質研究所, 2001年

15 非特許文献4 第42回高圧討論会講演要旨集, 89ページ, 日本高圧力学会, 2001年

非特許文献5 T. Irifune et al., 「Characterization of polycrystalline
diamonds synthesized by direct conversion of graphite using multi anvil
apparatus」, 6th High Pressure Mineral Physics Seminar, 28 August, 2002,
Verbania, Italy

20

発明の開示

 切削工具の分野での高性能工具としての使用は勿論、耐熱性が高く、従来は専

1 ら単結晶が用いられていた超精密加工工具、さらには、宝飾品としても価値の高いダイヤモンド焼結体が求められている。特に、石油掘削用オイルビットや自動車用特殊部品の切削の高速化にともないダイヤモンド焼結体工具の耐熱性が求められている。

5 従来、金属及び非金属を問わず焼結助剤を用いて、高硬度ダイヤモンド焼結体が、5.5 GPa～7.7 GPaの超高压条件下で高压高温焼結により製造されている。このような焼結助剤を用いるダイヤモンド焼結体の製造法では、焼結助剤に用いた物質が高压高温焼結後に焼結体中に固体として残留するため、ダイヤモンド粒子間の結合の割合が減少する。焼結助剤を全く含有しない理想的なダイヤモンド
10 焼結体に比較して、それらの焼結体の硬さは低くなったり、焼結体中に残存する焼結助剤が、ダイヤモンドと化学反応したりして、焼結体の特性を低下させる原因となる。また、焼結助剤を全く含有しない焼結体の合成は大変高い圧力と温度が必要である。

15 炭酸塩-C-O-H流体相からなる焼結助剤を用いて、粒径幅0～0.1 μmの天然ダイヤモンド粉末を焼結するとダイヤモンド粒子間に均質に炭酸塩が分布した高硬度微粒ダイヤモンド焼結体を7.7 GPa、1700℃以上の条件で容易に合成することが可能である（特願2002-030863号＝特開2003-226578号公報）。

20 そこで、本発明者らは、炭酸塩を焼結助剤とする高硬度微粒ダイヤモンド焼結体の合成のコストの低減を目的に、平均粒径100 nmの水素終端処理した合成ダイヤモンド粉末を炭酸塩-C-O-H流体相からなる焼結助剤上に積層し、高压高温条件下で処理して、ダイヤモンド焼結体の合成を試みた。回収試料は層状に割れて、途中まで炭酸塩は溶浸していたが、ダイヤモンド粉末中への炭酸塩-C-O-H流体相

1 からなる焼結助剤の均質溶浸は実現できなかった。この理由を検討してみた結果、合成ダイヤモンド粉末が塑性変形し易いために、ダイヤモンド粉末粒子間の空隙が一部潰れてしまうため、熔融焼結助剤が均質溶浸しないとの結論に到達した。

また、本発明者らは、焼結助剤を全く使用しない系において、粒径幅 0 ~ 0. 5 1 μm の天然ダイヤモンド粉末を 7. 7 GPa、2 3 0 0 °C の条件で 1 5 分間焼結処理を行った。その結果、粒径幅 0 ~ 0. 1 μm の天然ダイヤモンド粉末からは高硬度ダイヤモンド焼結体を合成することは難しいことが明らかとなった。

本発明者らは、平均粒子径 2 0 0 nm 以下の合成ダイヤモンド粉末を出発物質に用い、炭酸塩等の焼結助剤を用いてダイヤモンド焼結体を製造している高压高温 1 0 条件と同等の製造条件で高压高温焼結すると意外にも上記のような問題が発生しないことを見出し、焼結助剤を全く含有しない微細な粒子からなる耐熱性ダイヤモンド焼結体を合成することに成功した。

しかも、この製造法で得られた焼結体には微量の非ダイヤモンド炭素が生成物として含有され、ダイヤモンド結晶と非ダイヤモンド炭素との複合焼結体となり、 1 5 焼結体に電気伝導性が付与される。この非ダイヤモンド炭素は、出発物質のダイヤモンド粉末が一部黒鉛化することにより生成したものと推定される。その結果、電気伝導性が付与されることにより、放電加工が可能となる。また、従来のダイヤモンド焼結体に全くない輝きと光沢を有する。

すなわち、本発明は、（１）平均粒子径が 2 0 0 nm 以下である超微粒合成ダイ 2 0 ヤモンド粉末の焼結体からなり、該焼結体は焼結助剤なしで焼結され、ダイヤモンド結晶と生成した微量の非ダイヤモンド炭素とからなる複合焼結体であり、ヴィカース硬さが 8 5 GPa 以上であることを特徴とする耐熱性ダイヤモンド複合焼

1 結体、である。

また、本発明は、(2) 平均粒子径が200nm以下である合成ダイヤモンド粉末をTa又はMo製カプセルに封入し、該カプセルを超高圧合成装置を用いてダイヤモンドの熱力学的安定条件の2100℃以上の温度、7.7GPa以上の圧力
5 下で加熱加圧することによりダイヤモンド粉末を焼結することを特徴とする上記
(1)の耐熱性ダイヤモンド複合焼結体の製造法、である。

ダイヤモンド粉末の粒子径を略同じで比較した場合、合成ダイヤモンド粉末は、天然ダイヤモンド粉末に比較し、塑性変形し易い粉末である。出発ダイヤモンド粉末の粒子径の分布が少ない粉末は、分布の大きな粉末に比較し、粒子間の空隙
10 の大きさの分布が少ないと考えられる。そこで、ダイヤモンド粉末の粒子径が略一定で、かつ平均粒子径が可能な限り小さい合成ダイヤモンド粉末を出発物質に使用すれば、ダイヤモンド粒子は容易に塑性変形し、小さいダイヤモンド粒子が固有に持っている大きな表面エネルギーを駆動力にして、焼結助剤を全く使用しなくても耐熱性ダイヤモンド複合焼結体が合成されることが考えられる。

15 平均粒子径が200nmを超えて大きい合成ダイヤモンド粉末を用いるとダイヤモンド粒子の粒径が大きくなるにつれて、粒子の表面エネルギーが小さくなりダイヤモンド焼結体の合成が困難となる。

本発明の製造法により合成される耐熱性ダイヤモンド複合焼結体は、切削工具の分野での高性能工具、耐熱性の要求されるオイルビット等の工業用用途ばかり
20 でなく、ダイヤモンド固有の高い屈折率を持っていることはもちろんであるが、焼結助剤なしのダイヤモンド焼結体独特の輝きを持っていることや、大型焼結体を製造することが容易であることから、宝飾用の用途としての新たな用途が期待

1 される。

本発明の製造法は、炭酸塩を焼結助剤とするダイヤモンド焼結体と同等の圧力・温度条件での製造が可能であるため、大型焼結体の製造が容易である。

5 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の製造法において、ダイヤモンド粉末を焼結するための焼結体合成用カプセルにダイヤモンド粉末を充填した状態の一例を概念的に示す断面図である。第2図は、実施例1で得られた焼結体のX線回折図形（(a)は熱処理前、(b)は熱処理後）である。第3図は、実施例1で得られた焼結体の破面の図面代用電子顕微鏡組織写真である。

10

発明を実施するための最良の形態

本発明のダイヤモンド焼結体の製造法には、合成超微粒ダイヤモンド粉末を出発物質として用いる。第1図は、本発明の製造法において、ダイヤモンド粉末を焼結するための焼結体合成用カプセルにダイヤモンド粉末を充填した状態の一例を示す断面図である。

15

第1図に示すように、円筒状のTa製カプセル3の底にカプセルの変形抑制用の黒鉛製円盤4Aを置き、Ta又はMo箔1Aを介してダイヤモンド粉末2Aを加圧充填する。Ta又はMo箔は、所望の厚さの焼結体を合成するためのダイヤモンド粉末どうしの分離、黒鉛とダイヤモンド粉末の分離、圧力媒体の侵入防止、流体相のシール等のために用いている。このダイヤモンド粉末2A上にTa又はMo箔1Bを配置する。同様な方法により、さらに3層のダイヤモンド粉末2B、

20

1 2 C、2 DをT a又はM o箔1 C、1 Dを介在させて充填した後にT a又はM o
箔1 Eを配置し、その上にカプセルの変形抑制用の黒鉛製円盤4 Bを配置する。

このカプセルを圧力媒体中に収容し、ベルト型超高圧合成装置などの静的圧縮
法による超高圧装置を用いて、室温条件下で7. 7 GPa以上まで加圧し、同圧力
5 条件下で2 1 0 0℃以上の所定の温度まで加熱して、焼結を行う。圧力が7. 7
GPa未満では、2 1 0 0℃以上の温度でも所望の耐熱性焼結体を得られない。ま
た、焼結温度が2 1 0 0℃未満では、7. 7 GPa以上の圧力でも所望の耐熱性焼
結体を得られない。温度、圧力は必要以上に高くしてもエネルギー効率を悪くす
るだけであるから、装置の対応限度も考慮して必要最小限度とすることが望まし
1 0 い。

平均粒子径が2 0 0 nm以下である合成ダイヤモンド粉末は、粒子径の大きな合
成ダイヤモンド粉末を粉砕後分級によって得られた粉末であり、測定法はマイク
ロトラックUPA粒度測定器による測定値である。このような測定法は公知である
(例えば、特開2002-35636号公報参照)。このような合成ダイヤモンド粉末は、
1 5 市販品として入手できる(例えば、東名ダイヤモンド社製商品名MD200(平均粒
子径200nm)、MD100(平均粒子径100nm))。

(実施例)

以下、本発明のダイヤモンド焼結体の製造法を実施例に基づいて具体的に説明
する。

2 0 (実施例1)

市販の平均粒子径1 0 0 nmの合成ダイヤモンド粉末を出発物質として用意した。
肉厚0. 8 mm、外径1 1. 6 mmの円筒状T a製カプセルの底にカプセルの変形抑

1 制用の 2. 6 mm 厚の黒鉛製円盤を置き、T a 箔を介してダイヤモンド粉末 2 5 0 mg を層状に 1 0 0 MPa の圧力で充填した。このダイヤモンド粉末上に T a 箔を置き、T a 箔の上には、カプセルの変形を抑制するために、2. 6 mm 厚の黒鉛製円盤を配置した。カプセルを加圧成形後に上部の余分の黒鉛を削り落とした。

5 次に、カプセルを NaCl-1 0 %ZrO₂ の圧力媒体中に充填し、ベルト型超高压合成装置を用いて、7. 7 GPa、2 2 0 0 °C の条件で 3 0 分間焼結した後、合成装置よりカプセルを取り出した。

焼結体の表面に形成された T a C 等をフッ化水素酸-硝酸溶液で処理して除去し、焼結体の上下面を平面にするため、ダイヤモンドホイールで研削した。研削抵抗の高い焼結体であり、研削後の焼結体のヴィカース硬さの平均値は 9 0 GPa 以上であった。

この焼結体の耐熱性を評価するため、真空中、1 2 0 0 °C で 3 0 分間処理した。処理後のヴィカース硬さは処理前と全く変わらなかった。第 2 図に、得られた焼結体の X 線回折図形を示す。第 2 図 (a) は、熱処理前、第 2 図 (b) は、1 2 0 0 °C、3 0 分間、真空中熱処理後である。第 2 図 (a) に示す結果から明らかなように、非ダイヤモンド炭素の回折線の位置は、黒鉛の (002) の回折線より高角側の $d = 3.26 \sim 3.19$ の位置に幅広い回折線として観測され、ダイヤモンドと非常に僅かな非ダイヤモンド炭素 (図中●で示した) が確認されるが、第 2 図 (b) の結果から明らかなように、この回折線の位置も強度も全く変化は認められず、非ダイヤモンド炭素の量は熱処理後も全く変化していない。第 3 図に示すように、焼結体の破面の電子顕微鏡による組織観察の結果、平均粒子径 8 0 nm と微細粒子からなる焼結体であることが明らかとなった。

1 (比較例 1)

焼結温度を 2000℃とした他は、実施例 1 と同じ方法で焼結した。得られた焼結体は研削抵抗が低く、ヴィカース硬さの平均は、50 GPaであった。

(実施例 2)

- 5 平均粒子径 200 nmの合成ダイヤモンド粉末を出発物質とし、焼結温度を 2300℃とした他は、実施例 1 と同じ方法で焼結した。得られた焼結体は研削抵抗が極めて高く、ヴィカース硬さの平均は、85 GPa以上と非常に高硬度であった。

(比較例 2)

- 平均粒子径 300 nmの合成ダイヤモンド粉末を出発物質とした他は、実施例 2
10 と同じ方法で焼結した。得られた焼結体は層状割れが認められ、その研削抵抗は、実施例 2 の焼結体に比較し、著しく低いものであった。平均粒子径を大きくすると高硬度ダイヤモンド焼結体を合成することは難しい。

産業上の利用可能性

- 15 本発明のダイヤモンド焼結体は、優れた耐熱性と耐摩耗性を有し、高硬度であり、例えば、高 Si-Al 合金等の難削材料の仕上げ切削、金属・合金の超精密加工、線引きダイス等に適用した場合、優れた切削性能や線引き性能を発揮する。さらには、石油掘削用オイルビットや自動車用特殊部品的高速切削に適する十分な耐熱性を有する。また、非ダイヤモンド炭素からなる生成物が複合されて焼結
20 体に電気伝導性が付与されているので、焼結体の切断加工に放電加工が適用可能になり、加工コストの低減を図ることが可能となる。さらに、放電加工に加えて、レーザー加工、研削及び研磨加工によって様々な形状を付与することが可能な焼

- 1 結体であるので、従来のダイヤモンド焼結体にはない輝きと光沢有する宝飾用ブラ
ックダイヤモンドとして利用が期待される。

5

1 0

1 5

2 0

1

請 求 の 範 囲

5

1. 平均粒子径が200nm以下である超微粒合成ダイヤモンド粉末の焼結体からなり、該焼結体は焼結助剤なしで焼結され、ダイヤモンド結晶と生成した微量の非ダイヤモンド炭素とからなる複合焼結体であり、ヴィカーズ硬さが85GPa以上であることを特徴とする耐熱性ダイヤモンド複合焼結体。

10

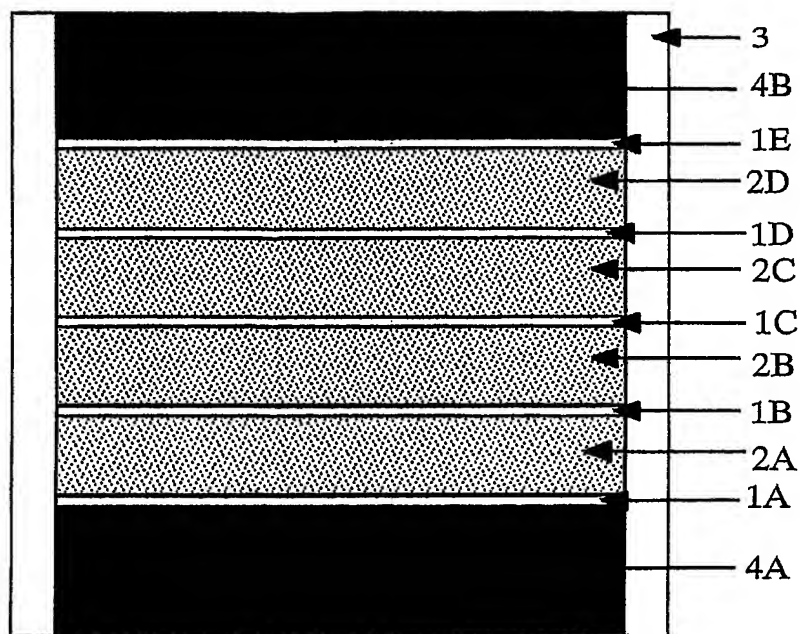
2. 平均粒子径が200nm以下である合成ダイヤモンド粉末をTa又はMo製カプセルに封入し、該カプセルを超高压合成装置を用いてダイヤモンドの熱力学的安定条件の2100℃以上の温度、7.7GPa以上の圧力下で加熱加圧することによりダイヤモンド粉末を焼結することを特徴とする請求の範囲第1項記載の耐熱性ダイヤモンド複合焼結体の製造法。

15

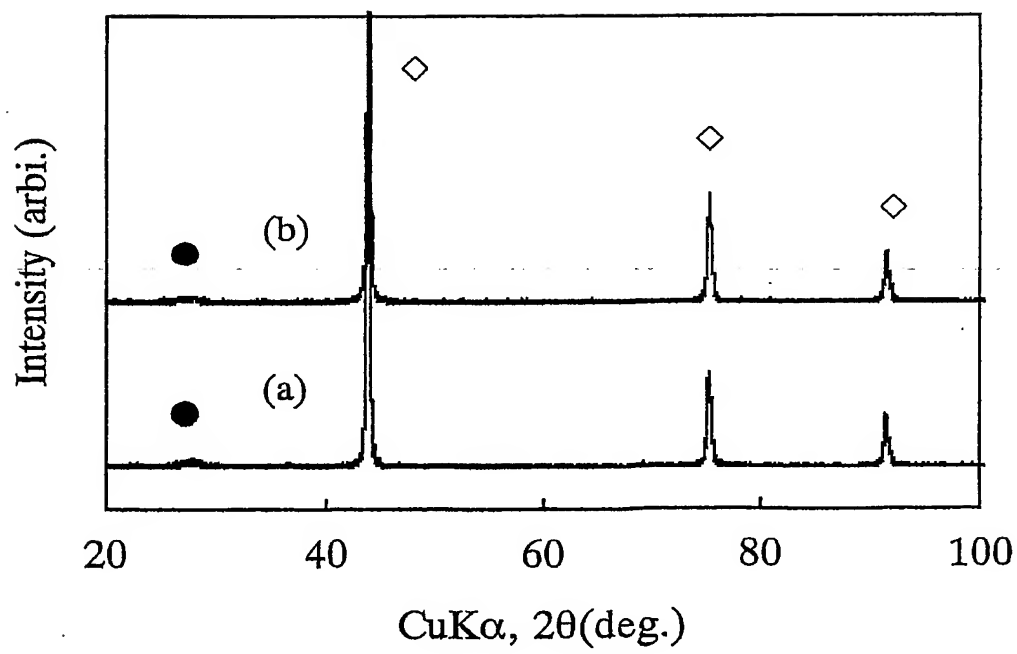
20

1/2

第 1 図

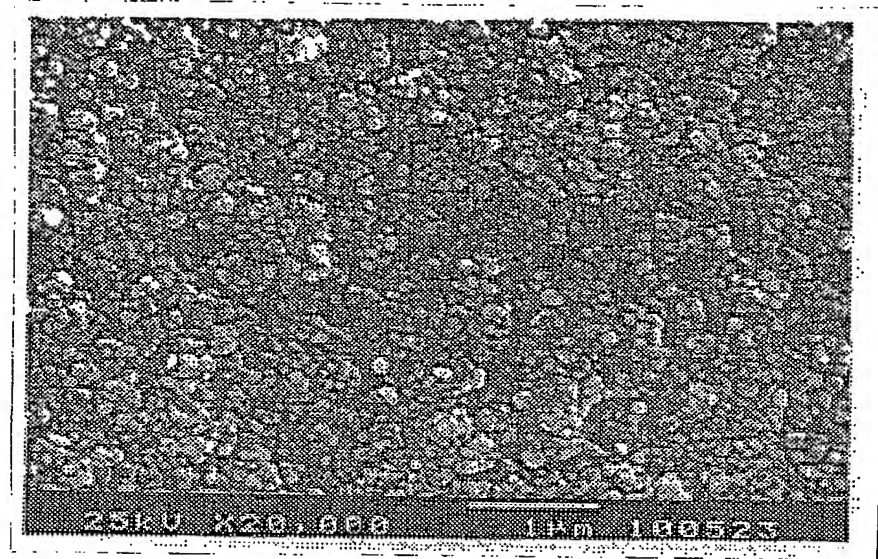


第 2 図



2/2

第3図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14763

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C04B35/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C04B35/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JICST FILE (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2-30668 A (NOF Corp.), 01 February, 1990 (01.02.90), Claims; page 3, upper right column, lines 6 to 17, lower right column, lines 9 to 20; example 4 (Family: none)	1, 2
Y	US 3816085 A (MEGADIAMOND CORP.), 11 June, 1974 (11.06.74), Claims; column 1, lines 54 to 57; column 2, lines 24 to 37; column 3, lines 6 to 20 & JP 50-133993 A Claims; page 2, upper right column, lines 17 to 19, lower right column, lines 10 to 20; page 3, upper right column, line 12 to lower left column, line 5 & DE 2420099 A1	1, 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
09 January, 2004 (09.01.04)Date of mailing of the international search report
27 January, 2004 (27.01.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14763

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-261703 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 17 September, 1992 (17.09.92), Par. No. [0005] (Family: none)	1,2
Y	WO 02/08122 A1 (The Ishizuka Research Institute, Ltd.), 31 January, 2002 (31.01.02), Claims & JP 2002-35636 A Claims & CA 2416522 A	1,2
Y	JP 3-159964 A (Director General of National Institute for Research in Inorganic Materials of Science and Technology Agency), 09 July, 1991 (09.07.91), Claims (Family: none)	1,2
A	JP 2002-187775 A (Japan Science and Technology Corp.), 05 July, 2002 (05.07.02), Claims; Par. Nos. [0017], [0018]; Fig. 1 (Family: none)	1,2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C04B 35/52		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C04B 35/52		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
JICST 科学技術文献ファイル (JOIS)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2-30668 A (日本油脂株式会社) 1990.02.01, 特許請求の範囲, 第3頁右上欄第6-17行、右下欄第9行-20行、実施例4 (ファミリーなし)	1, 2
Y	US 3816085 A (MEGADIAMOND CORPORATION) 1974.06.11, 特許請求の範囲, 第1欄第54-57行, 第2欄第24行-37行, 第3欄第6-20行 & JP 50-133993 A 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第17-19行, 右下欄第10-20行, 第3頁右上欄第12行-左下欄第5行 & DE 2420099 A1	1, 2
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
09.01.2004	27.1.2004	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4T 3234
日本国特許庁 (ISA/JP)	村守 宏文	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3416
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 4-261703 A (住友電気工業株式会社) 1992. 09. 17, 【0005】段落 (ファミリーなし)	1, 2
Y	WO 02/08122 A1 (株式会社石塚研究所) 2002. 01. 31, 特許請求の範囲 & JP 2002-35636 A 特許請求の範囲 & CA 2416522 A	1, 2
Y	JP 3-159964 A (科学技術庁無機材質研究所長) 19 91. 07. 09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2002-187775 A (科学技術振興事業団) 2002. 07. 05, 特許請求の範囲, 【0017】, 【001 8】段落, 【図1】 (ファミリーなし)	1, 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.